

⑤1

Int. Cl. 2:

G 13-30

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2403701 A1

①1

# Offenlegungsschrift 24 03 701

②1

Aktenzeichen: P 24 03 701.2

②2

Anmeldetag: 26. 1. 74

④3

Offenlegungstag: 7. 8. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Erzeugung von methanhaltigen Gasen unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators

⑦1

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦2

Erfinder:

Schwarzmann, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;  
Kaempfer, Knut, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 2403701 A1

BASF Aktiengesellschaft

Unser Zeichen: O.Z. 30 336 Vo/UB

6700 Ludwigshafen, 21.1.1974

Verfahren zur Erzeugung von methanhaltigen Gasen unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von methanhaltigen Gasen unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators, der für die Tieftemperaturdampfspaltung von Kohlenwasserstoffen zu sogenannten Reichgasen, bzw. von gegen Erdgas austauschbaren Gasen (SNG) verwendet wird.

Bei praktisch allen katalytischen Umsetzungen, bei denen das chemische Gleichgewicht eingestellt werden soll und bei denen sich im Katalysatorbett ein Temperaturprofil ausbildet, beobachtet man eine langsame Desaktivierung des Katalysators, erkennbar an einer stetigen Wanderung des Temperaturprofils durch das Katalysatorbett.

Dieses Verhalten kann wie folgt gedeutet werden:

Infolge Rekristallisation unter Reaktionsbedingungen nimmt die aktive Oberfläche des Katalysators ab; dieser Inaktivierung ist meist noch eine chemische Inaktivierung des Katalysators überlagert. Die chemische Inaktivierung des Katalysators kann verschiedene Ursachen haben. So können z.B. durch die Reaktanten eingeschleppte Katalysatorgifte, wie Chlor, Schwefel, Blei, Antimon usw. eine Inaktivierung verursachen. Bei der Tieftemperaturnaphthaspaltung mit Wasserdampf ist jedoch die Kinetik der ablaufenden Reaktion als wesentliche Ursache für den Verlust der Katalysatoraktivität zu betrachten. Die Dampfspaltung höherer Kohlenwasserstoffe ist nämlich eine in Teilschritten ablaufende Reaktion, die über mehr oder weniger reaktionsfähige, relativ kurzlebige Spezies (Molekülonen oder Radikale) verläuft. Diese intermediären Produkte werden im allgemeinen zu  $H_2$  und CO weiter gespalten; es können sich aber auch durch Rekombinationsprozesse oder durch Polymerisationsreaktionen sta-

bile C,H-enthaltende Endprodukte ergeben.

Verbrauchte Reichgaskatalysatoren enthalten gelegentlich bis zu 15 Gew. % Kohlenstoff; eine Analyse zeigt jedoch, daß diese Kohlenstoffart noch eine gewisse Menge Wasserstoff enthält und es sich eigentlich um hochpolymere Kohlenwasserstoffe mit niedrigem H:C-Verhältnis handelt. Derartige Produkte, die bisher in ihrer Konstitution nicht näher untersucht sind, werden in der Literatur vorwiegend als "Gum" oder als "kinetischer Ruß" bezeichnet. Die Ablagerung solcher Produkte auf dem Katalysator verhindert den Zugang der Reaktanten an die aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche, indem sie die Poren des Katalysators verstopfen; aus diesem Grunde erniedrigen sie die Aktivität von Spaltkatalysatoren.

Es ist bekannt, daß besonders die höhersiedenden, insbesondere aromaten- und naphthenreiche Kohlenwasserstoffe bei der Tieftemperatur-Naphthaspaltung zu vermehrter Abscheidung von kinetischem Ruß beitragen und damit zur Desaktivierung des bei dieser Reaktion verwendeten Katalysators führen.

Im Gegensatz zu der chemischen Inaktivierung des Katalysators durch Alterung bzw. durch Katalysatorgifte, kann die Blockierung der aktiven Oberfläche des Katalysators durch Vergasen des gebildeten "Gum" bzw. des "kinetischen Rußes" rückgängig gemacht werden.

Für die Regenerierung von durch "kinetischen Ruß" desaktivierten Katalysatoren sind bereits eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, z.B. die Regenerierung mit Reichgas oder mit Wasserstoff.

So ist es z.B. aus der deutschen Auslegeschrift 1 233 090 bekannt, die Bildung von "sogenannten Polymeren" durch Rückführung eines Teils der bei der Wasserdampfspaltung von Kohlenwasserstoffen erhaltenen methanreichen Spaltprodukte (Reichgas) zu verzögern. Durch die Rückführung der Spaltprodukte wird nach den Angaben in dieser Auslegeschrift die Lebensdauer

des Katalysators erhöht (vgl. dazu die Ausführungsbeispiele 1 und 2).

In der DAS 1 255 847, die von derselben Anmelderin stammt, wird zur Erhöhung der Lebensdauer des Katalysators vorgeschlagen, die zu spaltenden Rohstoffe in zwei oder mehrere aufeinanderfolgende Abschnitte des Katalysatorbettes zu leiten und den gesamten für die Spaltung des Rohstoffes (Kohlenwasserstoffs) erforderlichen Wasserdampf in den ersten Abschnitt zuzuführen.

Bei den bisher vorgeschlagenen Verfahren wird zwar die Regenerierung des Katalysators bei laufendem Betrieb der Anlage durchgeführt, jedoch wird im ersten Falle wegen der Rückführung von Reaktionsprodukt ein niedriger Durchsatz erzielt als ohne Rückführung. Im zweiten Fall wird lediglich ein Teil des Katalysators vor der Alterung geschützt.

Es ist ferner bereits vorgeschlagen worden, den Reichgaskatalysator mit Wasserstoff zu regenerieren (vgl. Petroleum und Petrochemical International, Februar-Heft 1973, Seiten 50 ff, insbesondere Seite 57).

Bei einer Regeneration des Reichgaskatalysators mit Wasserstoff muß jedoch die Gaserzeugung unterbrochen werden. Ein Stillstand großer Gaserzeugungsanlagen infolge Regeneration des Spaltkatalysators ist aber in den meisten Fällen indiskutabel, da die Verluste, die durch den Produktionsausfall entstehen, oft größer sind als die Kosten, die durch den Einbau einer neuen Katalysatorcharge entstehen würden.

Es wurde nun gefunden, daß desaktivierte Reichgaskatalysatoren ohne die vorgehend geschilderten Nachteile regeneriert werden können, wenn man die zur Spaltung benutzten Rohstoffe (Kohlenwasserstoffe bzw. Naphtha) ganz oder teilweise durch Methanol ersetzt, nämlich solange, bis das Temperaturprofil im Katalysatorbett zurückgewandert und zum Stillstand gekommen ist. Auf diese Weise gelingt es beispielsweise, die Hälfte der ursprüng-

lichen Aktivitätsreserve, gemessen in cm der Katalysatorbettlänge, zurückzuerhalten. Die Wanderung des Temperaturprofils durch die regenerierte Katalysatorzone verläuft nach der ersten Regeneration nur unwesentlich schneller als bei frisch eingesetztem Katalysator.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Erzeugung von methanhaltigen Gasen aus Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von  $C_2$  bis  $C_{30}$  an Nickelkatalysatoren auf Trägern unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators, wobei die Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasserdampf bei Drucken von über 1 ata und Vorwärmtemperaturen von oberhalb  $250^{\circ}C$  durch das Bett eines Nickelkatalysators geleitet werden, dessen Temperatur durch die eintretende Reaktion zwischen  $300$  und  $600^{\circ}C$  gehalten wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Regenerierung des Katalysators die Kohlenwasserstoffzufuhr <sup>zur Reaktionszone</sup> unterbrochen wird und Methanol zusammen mit Wasserdampf durch das Katalysatorbett geleitet wird und nach erfolgter Regenerierung des Katalysators die Methanolzufuhr unterbrochen wird und erneut Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasserdampf durch das Katalysatorbett geleitet werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung bezieht sich darauf, daß zur Regeneration des Katalysators die Kohlenwasserstoffzufuhr lediglich gedrosselt wird und eine der Reduktion der Kohlenwasserstoffmenge entsprechende Menge an Methanol zugesetzt wird.

Das grundlegende Verfahren zur Herstellung von methanreichen Gasen durch Tieftemperaturspaltung von Kohlenwasserstoffen (Naphtha) an Nickelkatalysatoren mit Wasserdampf ist bereits seit Ende der fünfziger Jahre bekannt (vgl. DAS 1 180 481). Die weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens ist in der deutschen Auslegeschrift 1 233 090 (recycle des Spaltgases) sowie in den Auslegeschriften 1 240 618 (höhere Vorheiztemperaturen) und 1 255 847 (Kohlenwasserstoff-Aufteilung; hydrogasification) und in der offengelegten deutschen Anmeldung 1 922 182 (Kühlung mit Reaktionsteilnehmer) beschrieben.

Bezüglich der Entwicklung der Tieftemperatur-Spaltkatalysatoren sei auf die britische Patentschrift 820 257, die deutsche Auslegeschrift 1 227 603 (Alkalisierung) sowie auf die offengelegten Anmeldungen 1 470 700 und 1 545 442 (Zusatz von Erdalkali-Metallen, insbesondere Barium) sowie auf die offengelegte deutsche Anmeldung 1 545 428 (Magnesiumsilikat als Träger) verwiesen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kommen ganz allgemein die für die Tieftemperatur-Spaltung von Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatoren in Betracht. Insbesondere haben sich der in der deutschen offengelegten Anmeldung 1 545 428 beschriebene alkalifreie Nickelkatalysator, der nach der Reduktion Nickel auf amorphem Magnesiumsilikat enthält und durch Zugabe einer Wasserglaslösung zu einer Lösung von Magnesiumsalzen und Auffällen von Nickel erhalten wird, sowie der in der deutschen Patentanmeldung P 23 11 756.8 (O.Z. 29 248) beschriebene alkalifreie Nickel, Magnesium und Aluminium enthaltende Tieftemperaturspalt-Katalysator bewährt.

Bevorzugt wird auch ein magnesiumfreier Katalysator verwendet, dessen Herstellung in der deutschen Patentanmeldung (vgl. P 22 55 909.7 - O.Z. 29 520) beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in einer als auch in mehreren Reaktionszonen durchgeführt werden. In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird sowohl die Strömungsrichtung des Wasserdampfes als auch die des zur Regenerierung angewendeten Regenerierungsmittels, z.B. des Methanols oder der Kohlenwasserstoff-Methanol-Mischung gegenüber der für die Durchführung der Spaltung von Kohlenwasserstoffen verwendeten Strömungsrichtung umgekehrt. Dies ist bei Verwendung einer Reaktionszone durch Einbau entsprechender Ventile in die Versorgungsleitungen zum Ein- bzw. Ausgang der Reaktionszone bzw. des Reaktors möglich. Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in zwei Reaktionszonen bzw. zwei Reaktoren sind entsprechende Versorgungs- und Umgehungsleitungen zu den

Eingängen bzw. Ausgängen der beiden Reaktoren mit einer entsprechenden Regelmimik vorzusehen. Man kann dann abwechselnd in einer Reaktionszone die Spaltung von Kohlenwasserstoffen durchführen, während man in der anderen Zone regeneriert oder den nicht mehr regenerierbaren Katalysator ausbaut.

Auch bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in zwei Reaktionszonen bzw. zwei Reaktoren werden zur Regenerierung die Strömungsrichtungen von Wasserdampf und Regenerierungsmittel gegenüber der während der Spaltung eingehaltenen Strömungsrichtung (in der die Profilwanderung erfolgt) bevorzugt umgekehrt.

Zur Regeneration des Katalysators wird die Kohlenwasserstoffzufuhr zu der Reaktionszone unterbrochen. Die Wasserdampfzugabe zur Reaktionszone muß jedoch gewährleistet sein, da sonst bei der Umstellung auf den zur Regeneration erforderlichen Rohstoff (Methanol) eine Schädigung des Katalysators eintreten könnte. Bevorzugt wird die bei der Spaltung des Kohlenwasserstoffes angewendete Wassermenge während der Regeneration weiterhin über den Katalysator geleitet. (Der Vorerhitzer ist ohnehin auf eine bestimmte Leistung ausgelegt; ohne besondere Vorkehrungen zur Regelung zu treffen, kann daher die für die eigentliche Spaltung des Rohstoffes (Naphtha) verwendete Wasserdampfmenge nicht wesentlich erhöht oder gesenkt werden, obwohl dies technisch durchaus realisierbar wäre.)

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden jedoch nur 50 % der Kohlenwasserstoffe durch Methanol ersetzt. Bei der letztgenannten Ausführungsform ergeben sich naturgemäß etwas längere Regenerationszeiten.

Die Regeneration des Reichgaskatalysators kann mehrmals wiederholt werden. Der dabei jeweils erzielte Reaktivierungseffekt wird jedoch immer geringer. Es gelingt bei 2- bis 3-maliger Regeneration des bevorzugt verwendeten Reichgaskatalysators dessen Lebensdauer z.B. auf das zweifache zu verlängern. Ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, bei der Regene-

ration des Katalysators die gleiche Gasausbeute zu erzielen, wie sie bei der eigentlichen Spaltung der Kohlenwasserstoffe erreicht wird. Dies kann man dadurch erreichen, daß die Belastung des Katalysators während der Regeneration mit Methanol entsprechend erhöht wird. Es können Belastungen von 0,5 bis 5 kg Methanol/l Katalysator/h gewährt werden. Üblicherweise werden Belastungen im Bereich zwischen 1 und 3 kg Methanol/l Katalysator/h verwendet. Wird während der Regeneration lediglich ein Teil des Kohlenwasserstoffes durch Methanol ersetzt, so werden, bezogen auf den Anteil an Methanol an der Gesamtmenge des umzusetzenden Rohstoffes, entsprechend den vorgenannten Bereichen niedrigere Belastungen gewählt.

Die maximale Reaktionstemperatur in der Kontaktschüttung ist von der Art des verwendeten Rohstoffes abhängig. Bei der Regenerierung mit Methanol muß ein höherer Temperaturanstieg erwartet werden. Es ist daher das Verhältnis Wasserdampf : Methanol so zu wählen, daß zwar die Temperaturen genügend hoch sind, um den "kinetischen Ruß" zu vergasen, andererseits jedoch die obere Temperaturgrenze, bis zu der der Katalysator thermisch stabil ist, nicht überschritten wird. Diese obere Grenze dürfte bei den verschiedenen Katalysatoren zwischen 530 und 600°C liegen.

Im allgemeinen wählt man daher Wasserdampf : Methanolverhältnisse von 1,5 bis 4 kg Wasserdampf pro kg Methanol; insbesondere werden Verhältnisse von 1,5 bis 3,0 kg Wasserdampf pro kg Methanol angewendet. Für die Vorwärmtemperaturen der Wasserdampf:Methanol-Gemische gelten ebenfalls limitierende Grenzen wie für die Belastung. Im allgemeinen wählt man bei Verwendung von reinem Methanol als Regenerationsmittel Vorwärmtemperaturen von 200 bis 400°C, insbesondere werden solche im Bereich zwischen 300 und 380°C verwendet. Diese Vorwärmtemperaturen liegen im allgemeinen etwas niedriger als diejenigen für die Spaltung von Kohlenwasserstoffgemischen. Für kleine Verhältnisse von Dampf : Methanol werden in den vorgenannten Bereichen die niederen Vorwärmtemperaturen, für große Verhältnisse von Wasserdampf

: Methanol dagegen die in diesem Bereich gelegenen höheren Vorwärmtemperaturen angewendet.

Die für die Regenerierung erforderliche Zeit ist im wesentlichen abhängig von dem Zustand des desaktivierten Katalysators. Sie kann wenige Stunden, bis zu mehreren Tagen betragen. Üblicherweise sind für eine einmalige Regenerierung 3 bis 40 Stunden erforderlich.

Die während der Regenerierung des Katalysators erzeugten methanreichen Gase können in üblicher Weise, z.B. durch eine Nachmethanisierung, CO<sub>2</sub>-Wäsche etc. zu heizwertreichen Gasen (Erdgas, SNG) weiterverarbeitet werden.

In den nachfolgenden Beispielen ist das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

In Beispiel 1 werden Katalysatoren, die nach den Lehren der deutschen Auslegeschrift 1 227 603 u. der offengelegten deutschen Anmeldung 1 545 428 hergestellt worden sind, beschrieben. Es ist ferner ein Beispiel für die Herstellung eines Katalysators enthalten, der erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist. Es handelt sich um den aus dem Katalysatorverläufer  $\text{Ni}_5 \text{Mg Al}_2(\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  durch Kalzinierung und Reduktion erhältlichen besonders aktiven Tieftemperatur-Spaltkatalysator. In Beispiel 2 sind Vergleichsversuche enthalten. In diesem Beispiel wird die Regenerierung mit Wasserdampf, methanreichem Gas (Reichgas) und Wasserstoff der erfindungsgemäßen Regenerierung mit Methanol gegenübergestellt. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung von Tieftemperatur-Spaltkatalysatoren den bekannten Verfahren überlegen ist. In Beispiel 3 und 4 wird die Regenerierung der Katalysatoren A und B beschrieben; in Beispiel 5 ist die Mehrfachregenerierung dargelegt.

#### Beispiel 1

Nachfolgend wird die Herstellung der Katalysatoren A, B und C beschrieben.

A) Es werden ca. 7,5 l voll entsalztes Wasser in einem Gefäß vorgelegt, dazu läßt man unter Rühren bei 20 bis 40°C innerhalb von ca. 1 Stunde und bei einem pH-Wert von 7 bis 7,5 nachstehende Lösungen zufließen:

1. 0,218 kg  $\text{SiO}_2$  in ca. 1,45 l verdünnter Wasserglaslösung mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 15 Gewichtsprozent;
2. 0,146 kg  $\text{MgO}$  in ca. 2,5 l verdünnter Magnesiumnitratlösung mit einem  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Gehalt von ca. 20 Gewichtsprozent;
3. 0,718 kg  $\text{NaOH}$  als 25-gewichtsprozentige Natronlauge.

Unter Rühren werden die nachstehend angegebenen weiteren Lösungen zu dem ausgefallenen, suspendierten, amorphen Magnesiumsilikat (Träger) zugegeben:

- a) 0,637 kg  $\text{NiO}$  in ca. 4,0 l ca. 15-gewichtsprozentiger Nickelnitratlösung;
- b) 1,25 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in ca. 1,250 l  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst.

Der ausgefallene Niederschlag wird auf der Filterpresse sorgfältig alkalifrei gewaschen. Der Filterkuchen wird getrocknet, gemahlen, mit 2 % Graphit vermengt und zu 5 x 5 mm Tabletten verpreßt.

Der tablettierte Katalysator wurde bei 450°C calciniert und wies einen Nickelgehalt von 40 Gewichtsprozent, bezogen auf den oxidischen Kontakt, auf. Der Rest ist amorphes Mg-Silikat. Die Schüttdichte betrug 0,92 g pro  $\text{cm}^3$ .

B) Der Katalysator B wurde nach den Angaben in der deutschen Patentanmeldung P 23 11 756.8 - O.Z. 29 248 hergestellt. Zur Herstellung des Katalysatorvorläufers  $\text{Ni}_5\text{MgAl}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurden die folgenden 2-molaren Lösungen bereitet:

1. 0,463 kg  $\text{MgNO}_3(2\cdot) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurden in einer solchen Menge  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, daß eine Lösung von insgesamt 0,9 l entstand.

2. 2,845 kg  $\text{NiNO}_3(2\cdot)$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  und 1,45 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  wurden in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, so daß eine Lösung von 7,0 l entstand.

3. 1,85 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden in 9 l  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst.

In einem Rührkessel, der mit einer Glaselektrode zur kontinuierlichen pH-Messung versehen war, wurden 2,5 l  $\text{H}_2\text{O}$  vorgelegt, auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt und mit Lösung 3 auf den pH-Wert von 10 eingestellt.

Bei konstantem pH-Wert und gleichbleibender Temperatur wurde Magnesium als Hydroxid bzw. als basisches Carbonat durch kontinuierliches Vereinigen von Lösungen 1 und 3 ausgefällt. Nachdem Lösung 1 vollständig zugelaufen war, wurde die weitere Zugabe von Lösung 3 eingestellt.

Mit einer kleinen Menge der Lösung 2 wurde nun der pH-Wert in der Vorlage auf 8 eingestellt und bei diesem pH-Wert und einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  Lösung 2 und 3 kontinuierlich innerhalb von 40 Minuten vereinigt. Der ausgefallene, teilweise kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, der Filterkuchen in 12 l Wasser bei  $50^\circ\text{C}$  suspendiert und über einen längeren Zeitraum gerührt. Nach etwa 4 bis 5 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt, 5 Stunden bei  $95^\circ\text{C}$ , 5 Stunden bei rund  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend 4 Stunden bei  $500^\circ\text{C}$  calciniert, wobei von der Trocknungs- zur Calcinationstemperatur innerhalb von 2 Stunden hochgeheizt wurde. Die Analyse ergab 50,3 Gewichtsprozent Ni, berechnet als Metall und bezogen auf den oxidischen Kontakt. Die Schüttdichte des oxidischen Katalysators betrug  $0,96 \text{ g pro cm}^3$ .

C) Es wurde ein Katalysator nach der Lehre von Beispiel 1 der deutschen Auslegeschrift 1 227 603 hergestellt, der 1,65 Gewichtsprozent Kalium, berechnet als Metall und bezogen auf das gemeinsame Gewicht von metallischem Nickel und Aluminiumoxid, enthielt. (Vergleiche Katalysator E des Beispiels der zitierten Auslegeschrift.) Dieser Katalysator

(oxidisch) wies eine Schüttdichte von  $1,05 \text{ g pro cm}^3$  auf.

### Beispiel 2

Es wurden jeweils ca. 200 ml der Katalysatoren A, B und C in ein vertikal angeordnetes Reaktionsrohr mit einer lichten Weite von 24 mm eingefüllt, so daß sich eine Kontaktbetthöhe von ca. 50 cm ergab. Das Reaktionsrohr war von einem beheizbaren Aluminiumblock umschlossen, so daß adiabatische Reaktionsbedingungen simuliert werden konnten.

Alle Katalysatoren wurden im Reaktionsrohr bei einer Temperatur von  $450^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von 30 ata 12 Stunden lang mit 600 l Wasserstoff pro Liter Katalysator und Stunde reduziert. Über die so reduzierten Katalysatoren wurde ein Wasserdampf/Naphthagemisch (Siedebereich Naphtha 80 bis  $155^\circ\text{C}$ , Dichte  $0,727 \text{ kg/l}$ ) mit einer Belastung von 5 kg Naphtha pro Liter Katalysator und Stunde bei einer Vorwärmtemperatur von  $380^\circ\text{C}$ , einer Temperatur des Aluminiumblockes von  $450^\circ\text{C}$ , einem Druck von 30 ata und mit einem Gewichtsverhältnis von Wasserdampf zu Naphtha von 1,6 kg/kg geleitet. Dabei wandert das Maximum der Temperatur im Reaktionsrohr, das ursprünglich bei 32 cm Katalysatorhöhe liegt, im Verlauf von 210 Stunden auf 48 cm und es treten nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe im Spaltgas auf.

#### a) Regenerierung des Katalysators B mit Dampf

Über den, wie vorstehend beschrieben, desaktivierten Katalysator wurde 5 Stunden lang Wasserdampf mit einer Vorwärmtemperatur von  $450^\circ\text{C}$  und einer Belastung von insgesamt 10 kg Dampf pro Liter Katalysator und Stunde geleitet. Durch diese Behandlung wandert das Temperaturprofilmaximum von 48 auf 46 cm zurück und gelangt bei der erneuten Benzinspaltung unter den vorstehend genannten Bedingungen innerhalb von 10 Stunden erneut auf die 48 cm-Marke.

#### b) Regenerierung mit Spaltgas (Reichgas)

Zur Feststellung der Wirkung von Reichgas bei der Regene-

rierung wurde 5 Stunden lang ca. 8000 l Reichgas folgender Zusammensetzung (alle Angaben in Volumenprozent): Methan 65;  $\text{CO}_2$  23;  $\text{H}_2$  11,2; CO 0,8 zusammen mit 10 kg Wasserdampf pro Liter Katalysator und Stunde mit einer Vorwärmtemperatur von  $460^\circ\text{C}$  durch den Reaktor geleitet. Hierbei war das Temperaturprofilmaximum von ursprünglich 48 auf 45 cm zurückgewandert und war nach erneuter Benzinspaltung innerhalb von 22 Stunden wieder auf der 48 cm-Marke angelangt.

c) mit Wasserstoff

Es wurden 5 Stunden lang 300 l Wasserstoff pro Liter Katalysator und Stunde bei einem Druck von 30 ata durch das Kontaktbett geleitet. Das Temperaturmaximum wanderte dabei um 6 cm auf die 42 cm-Marke zurück und war innerhalb von 56 Stunden wieder bei der alten Marke von 48 cm angelangt.

d) mit Methanol-Kohlenwasserstoff-Mischungen

Es wurde 5 Stunden lang mit einer Mischung aus 2 kg Naphtha, 2 kg Wasser und 4 kg Methanol pro Liter Katalysator und Stunde (Vorheiztemperatur der Mischung  $250^\circ\text{C}$ ) regeneriert. Die in der Katalysatorschicht maximal auftretende Temperatur betrug  $509^\circ\text{C}$ . Dabei wanderte das Temperaturmaximum von 48 auf 44 cm zurück und war bei erneuter Benzinspaltung innerhalb von 28 Stunden wieder an der alten Marke angelangt. In diesem und dem nachfolgenden Versuch wurde bei der Regeneration die Strömungsrichtung gegenüber der bei der Desaktivierung verwendeten Richtung umgekehrt.

e) mit Methanol-Wasser-Gemischen

Die Regeneration erfolgte mit 3 kg Methanol und 9 l Wasser pro Liter Katalysator und Stunde. Dieses Gemisch wurde mit einer Vorwärmtemperatur von  $380^\circ\text{C}$  fünf Stunden lang durch das Kontaktbett geleitet. Dabei wanderte das Temperaturprofilmaximum von 48 auf 42 cm zurück und lag bei erneuter Benzinspaltung nach 68 Stunden wieder auf der alten Marke.

### Beispiel 3

Katalysator C wird, wie im vorstehenden Beispiel 2 beschrieben, deaktiviert. Zur Regeneration werden die gleiche Wasserdampfmenge und 3 kg Methanol pro Liter Katalysator und Stunde mit einer Vorheiztemperatur von  $350^{\circ}\text{C}$  fünf Stunden lang durch das Katalysatorbett geleitet (Anordnung wie Beispiel 2 d). Das Temperaturmaximum wandert auf die Marke von 42 cm und war bei erneuter Benzinspaltung unter den vorstehend genannten Bedingungen nach 44 Stunden wieder auf der ursprünglichen Marke (48 cm) gelangt.

### Beispiel 4

Der Katalysator A wurde, wie in Beispiel 2 beschrieben, deaktiviert. Unter Beibehaltung der Wasserdampfmenge wurde anstelle von Naphtha 3 kg Methanol pro Liter Katalysator und Stunde bei einer Vorwärmtemperatur von  $350^{\circ}\text{C}$  fünf Stunden lang durch das Katalysatorbett geleitet (Umkehr der Strömungsrichtung). Dabei wanderte das Temperaturprofilmaximum von der ursprünglichen 48 cm-Marke auf die 44 cm-Marke zurück und war bei erneuter Naphthaspaltung nach 42 Stunden wieder auf der 48 cm-Marke gelangt.

### Beispiel 5

Mehrfach-Regeneration mit Methanol.

Der Katalysator B wurde wie vorstehend angegeben durch Spaltung von Naphtha deaktiviert. Anstelle von Naphtha wurden dann 3 kg Methanol pro Liter Katalysator und Stunde mit einer auf  $350^{\circ}\text{C}$  erniedrigten Vorwärmtemperatur durch das Kontaktbett geleitet. Der ursprünglich gewählte Wasserdampfanteil wurde beibehalten. Das Temperaturmaximum (das in diesem Fall  $511^{\circ}\text{C}$  betrug) wanderte innerhalb von 6 Stunden bis auf 32 cm zurück. Danach wurde die Naphthaspaltung wieder aufgenommen. Nach der ersten Stunde lag das Temperaturmaximum bei 40 cm. Innerhalb von 86 Stunden war es erneut auf 48 cm vorgewandert. Die zweite Regeneration mit

Methanol unter den vorstehend genannten Bedingungen ergibt eine Rückwanderung des Temperaturprofilmaximums auf die 42 cm-Marke. Die erneute Naphthaspaltung ergab nach 62 Stunden einen Durchbruch an nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen. Die dritte Regeneration mit Methanol unter den vorgenannten Bedingungen ergab eine Vorverschiebung des Temperaturprofilmaximums auf die 45 cm-Marke. Bei der anschließenden Wiederaufnahme der Naphthaspaltung konnte noch keine Verlängerung der Laufzeit um 44 Stunden erzielt werden (Regeneration mit Umkehr der Strömungsrichtung).

Durch die 3malige Regeneration konnte somit die Betriebszeit des Katalysators von ursprünglich 210 Stunden um 172 Stunden auf insgesamt 382 Stunden verlängert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von methanhaltigen Gasen aus Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von  $C_2$  bis  $C_{30}$  an Nickelkatalysatoren auf Trägern unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators, wobei die Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasserdampf bei Drucken von über 1 ata und <sup>Vorwärm</sup> Temperaturen oberhalb  $250^{\circ}C$  durch das Bett eines Nickelkatalysators geleitet werden, dessen Temperatur durch die eintretende Reaktion zwischen  $300$  und  $600^{\circ}C$  gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regenerierung des Katalysators die Kohlenwasserstoffzufuhr zur Reaktionszone unterbrochen wird und Methanol zusammen mit Wasserdampf durch das Katalysatorbett geleitet wird, nach erfolgter Regenerierung des Katalysators die Methanolzufuhr eingestellt wird und erneut Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasserdampf durch das Katalysatorbett geleitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffzufuhr unterbrochen wird, ohne daß die Wasserdampffzufuhr zur Reaktionszone gedrosselt wird.
3. Verfahren zur Erzeugung methanhaltiger Gase aus Kohlenwasserstoffen mit einer C-Zahl von  $C_2$  bis  $C_{30}$  an Nickelkatalysatoren auf Trägern unter gleichzeitiger Regeneration des Katalysators, wobei die Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wasserdampf bei Drucken von über 1 ata und <sup>Vorwärm</sup> Temperaturen oberhalb von  $250^{\circ}C$  durch das Bett eines Nickelkatalysators geleitet werden, dessen Temperatur durch die eintretende Reaktion zwischen  $300$  und  $600^{\circ}C$  gehalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regeneration des Katalysators die Kohlenwasserstoffzufuhr vermindert wird und der der Verminderung entsprechende Anteil des Kohlenwasserstoffs durch Methanol ersetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß während der Regeneration des Katalysators die Wasserdampfzufuhr nicht gedrosselt wird.

BASF Aktiengesellschaft

(10)

509832/0419

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**